

## Fotovoltaik Güneş Pillerinde Kullanılan ZnO ve CuO Filmlerinin SILAR Yöntemi ile Üretilmesi ve Karakterizasyonu

Olçay GENÇYILMAZ\*<sup>1</sup>, Turan TAŞKÖPRÜ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Çankırı Karatekin Üniversitesi, Çerkeş Meslek Yüksek Okulu, Malzeme ve Malzeme  
İşleme Teknolojileri Bölümü, 18100, Çankırı

<sup>1</sup>Çankırı Karatekin Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 18100, Çankırı

(Alınış / Received: 07.07.2016, Kabul / Accepted: 10.11.2016,  
Online Yayınlanma / Published Online: 02.05.2017)

**Anahtar Kelimeler**  
Fotovoltaik  
güneş pilleri,  
ZnO ve CuO  
filmleri,  
SILAR,  
XRD,  
SE,  
AFM

Bu çalışmada ZnO ve CuO filmleri pratik ve ekonomik bir teknik olan SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) yöntemi ile üretilmiştir. Filmlerin yapısal, optik, elipsometrik, yüzeysel ve elektrik özellikleri sırası ile XRD, UV spektroskopisi, Spektroskopik Elipsometre (SE), Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ve dört-uç tekniği kullanılarak incelenmiştir. Filmlerin yasak enerji aralıkları, optik metot kullanılarak 3,22 eV-1,72 eV olarak hesaplanmıştır. Spektroskopik elipsometre (SE) tekniği ile filmlerinin kalınlıkları ve bazı optik sabitleri (sönüm katsayısı ve kırılma indisi) belirlenmiştir. Ayrıca, filmlerin üç boyutlu yüzey görüntüleri incelenmiş ve ortalama yüzey pürüzlülük değerleri 38 nm and 60 nm olarak tespit edilmiştir. Filmlerin elektriksel özdirenç değerleri ve iletim tipi sırasıyla dört-uç metodu ve sıcak uç tekniği kullanılarak belirlenmiştir.

## The Production of ZnO and CuO Films by SILAR Method and Characterization for Use in Photovoltaic Solar Cells

**Keywords**  
Photovoltaic  
solar cells,  
ZnO and CuO  
films,  
SILAR,  
XRD,  
SE,  
AFM

**Abstract:** In this study; ZnO and CuO films were produced by SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) technique which is a practically and economic. The films of structural, optical, ellipsometric, surface and electrical properties were determined by XRD diffractometer, UV spectrophotometer, Spectroscopic Ellipsometry (SE), Atomic Force Microscope (AFM), Four-Probe, respectively. The band gaps of films were calculated as 3.22 eV-1.72 eV using optic method. The thickness and some optic constants (extinction coefficient and refractive index) of films were investigated by SE. Also, the three dimensional surface images of films were obtained and the average surface roughness values were determined as 38 and 60 nm. The electrical resistivity values and conduction mechanism were investigated by using four-probe and hot-probe technique, respectively.

\*Olçay Gençyılmaz: oagencyilmaz@karatekin.edu.tr

## 1. Giriş

Son yıllarda, yapılan araştırma ve geliştirme çalışmaları fotovoltaik güneş pillerinde kullanılan malzemelerin üretilmesi ve geliştirilmesine olanak sağlamıştır. Bu malzemeler arasında saydam iletken oksitler, elektrik ve optik özellikleri nedeni ile güneş pili üretiminde yaygın olarak kullanılan yarıiletken filmler arasındadır. Saydam iletken oksit grubuna ait çinko oksit (ZnO) ve bakır oksit (CuO) yarıiletken filmleri üzerinde en çok çalışılan malzemeler arasındadır. ZnO ve CuO filmleri, opto-elektronik aygıtların üretiminde sıklıkla kullanılan, üzerinde çok sayıda araştırma yapılmış ve halen çalışılmakta olan malzemelerdir. Bu filmlerin üretimi ve geliştirilmesinde farklı yöntemler kullanılmış ve daha çok ZnO filmleri üzerine yoğunlaşmıştır [1]. Hem mikro-elektronik hem de opto-elektronik cihazlarda kullanılabilen saydam iletken oksit malzemelerin başında ZnO filmleri gelmektedir [2]. CuO filmlerinin ise farklı uygulama alanlarında uygulanabilirliği araştırılmıştır [3-11].

ZnO; periyodik cetvelin II B ve VI A grubu elementlerinden oluşan ve yarıiletken özellik gösteren bir bileşiktir. ZnO filmleri, oda sıcaklığında geniş bant aralığına (~3.1-3.4 eV) ve yüksek eksiton bağlanma enerjisine (60meV) sahiptir. Görünür bölgede yüksek geçirgenlik ve elektriksel iletkenlik değerlerine sahiptir. Ayrıca, direkt bant aralıklı, n-tipi/p-tipi olarak üretilebilen, fiziksel özellikleri ısı işlem veya katkılama ile kolaylıkla değişebilen, ekonomik, çevre dostu ve uzun ömürlü malzemelerdir [12, 13].

Bakır (Cu) periyodik cetvelin I B grubunda bulunan kırmızı renkli bir kimyasaldır. Bakır, açık havada ısıtıldığında, kolayca siyah renkli CuO'ya dönüşür. Bakır oksit (CuO) filmleri ise IB ve VIA gruplarından oluşan

yarıiletken bir bileşiktir. CuO filmlerinin elektrik iletkenliği çok yüksek olduğundan en önemli kullanım alanı elektrik-elektronik sanayidir [14]. CuO (tenorite) ve Cu<sub>2</sub>O (cuprite) olmak üzere iki genel bileşik halinde oluşur ve saydam iletken oksit grubundan p-tipi iletkenlik özellik gösteren, üzerinde en çok çalışılan malzemelerden biridir [9,15].

ZnO ve CuO filmleri; darbeli lazer çöktürme [13], radyo frekans magnetron saçtırma [14], kimyasal buhar çöktürme [15], sol-gel [16], reaktif termal buharlaştırma [17], SILAR [18] ve kimyasal püskürtme [19,20] gibi farklı fiziksel ve kimyasal ince film üretme teknikleri kullanılarak üretilebilirler. ZnO ve CuO yarıiletken filmlerinin kullanım potansiyelini ve üretim verimini arttırmak için ekonomik olarak üretilmesi gerekmektedir. Farklı üretim teknikleri kullanılarak pek çok araştırma yapılmasına rağmen bu filmlerinin SILAR tekniği ile üretimi ve geliştirilmesi üzerine yapılan çalışmalar çok kısıtlıdır [21].

SILAR tekniği ile üretilen ZnO ve CuO filmlerinin özellikle elipsometrik karakterizasyonu ve yüzey özellikleri hakkındaki araştırma çok azdır [22, 23]. Bu nedenlerden dolayı; bu çalışmada, SILAR tekniği kullanılarak hem n-tipi ZnO hem de p-tipi CuO yarıiletken filmlerinin üretimi gerçekleştirilmiştir. Filmlerin yapısal, optik, elipsometrik, elektrik ve yüzey karakterizasyonları yapılarak fiziksel özellikleri incelenmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. ZnO ve CuO Filmlerin Üretimi

SILAR tekniği temel olarak, çözeltideki iyonların adsorpsiyonu ve reaksiyonu; sonrasında çözeltideki homojen çökelmeden kaçınmak için deiyonize su ile gerektiği kadar durulama işlemi

aşamalarından oluşur. Bu teknikte özgün olan, taban malzeme üzerinde bir maddenin diğer madde üzerinde biriktirilmesidir (adsorpsiyon).

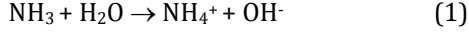
Adsorpsiyon olayı, farklı iki fazın temasının sağlanmasıyla gerçekleştirilir. Filmlerin depolanması taban malzemenin yüzeyi ile çözelti içerisinde bulunan iyonlar arasındaki bağlayıcı kuvvetler olan Van-der Waals kuvvetleri veya kimyasal çekim kuvvetlerinden kaynaklanan bir süreçtir. Adsorpsiyon sürecinde, büyüme hızı, sıcaklık, basınç, taban özellikleri, yüzey alanı ve konsantrasyon gibi etkenler verimi etkileyen faktörlerdir [25-27].

SILAR tekniğinde, reaksiyonun oda sıcaklığında veya oda sıcaklığı civarındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi, yalıtkan, yarıiletken, metal ve polyeater gibi sıcaklığa duyarlı taban malzemelerin kullanımına izin vermektedir. Böylece taban malzemenin oksidasyonu ve korozyonu önlenabilir. Bu teknik ile üretilen filmlerin kalitesinin artırılması; konsantrasyon, çözelti pH'sı, adsorpsiyonu, reaksiyon ve durulama zamanı parametrelerinin optimizasyonu ile sağlanabilir. Ayrıca bu teknikte film biriktirme işlemine ilişkin büyütme kinetiği, daldırılmış yüzeyler üzerindeki çekirdeklenme bölgelerinde meydana gelen iyon bazlı biriktirme esaslıdır. Koloidal iyonların adsorpsiyonu ile çekirdeklenme; bu iyonların yüzey koagülasyonu sonucunda da büyüme gerçekleşir ve böylece ince ve yapışık bir film elde edilir [23]. Bu nedenle, SILAR tekniği ile film oluşumu, çok düşük çözünürlüğe sahip bir iyon çiftinin oluşturduğu ürünün katı bir yüzeye elektrostatik mekanizmalarla sıkıca tutunması esasına dayanır [25]. Tek bir SILAR biriktirme döngüsü, tabanın dönüşümlü olarak katyonik ve anyonik öncül çözeltilere daldırılması ve ardışık daldırmalar arasında, istenmeyen maddelerin uzaklaştırılması amacıyla

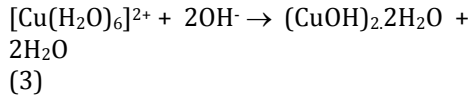
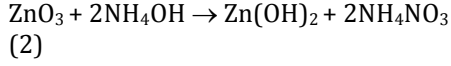
deiyonize su ile durulama işlemleri yapılır.

Bu çalışmada; ZnO ve CuO filmleri, SILAR tekniği kullanılarak mikroskop cam altlıklar (Objektträger marka) üzerine depolanarak elde edilmiştir. Öncelikle cam altlıklar sırasıyla aseton, etanol ve deiyonize su kullanılarak ultrasonik banyo da ayrı ayrı 15 dakika süreyle yıkanmıştır. Temizlenen camlar fırında kurutulmuştur. Daha sonra, ZnO ve CuO filmlerin elde edilmesi için çinko kaynağı olarak altı sulu çinko nitrat  $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$  ve bakır kaynağı olarak iki sulu bakır klorür  $[CuCl_2 \cdot 2H_2O]$  kimyasal tuzu kullanılmıştır. Her iki çözelti de molaritesi 0.3 M, miktarı ise 200 ml olarak hazırlanmıştır. Çözeltilere % 28 derişimli amonyak ( $NH_3$ ) eklenerek, pH değeri 9.5 olan katyonik bileşik çözeltileri ayrı ayrı elde edilmiştir. Oksitleyici olarak 90 °C sıcaklıktaki 200 ml saf su kullanılmıştır. Çözeltilerin hazırlanmasının ardından temizlenip kurutulan cam altlıklar kullanılarak film elde etme işlemine geçilmiştir. Filmlerin üretiminde SILAR döngüsü oda sıcaklığında iki aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. Birinci adımda cam altlıklar bakır klorür bileşik çözeltisine daldırılır ve 20 s bekletilir ve bakır iyonlarının cam yüzeyine tutunması sağlanır. İkinci adımda sıcak suya daldırılır ve 20 s bekletilir. Böylece  $OH^-$  iyonlarının daha önce cam yüzeyine tutunan  $Cu^{2+}$  iyonlarıyla reaksiyona girerek  $Cu(OH)_2$  tabakasının oluşumu sağlanır. Böylece tam bir SILAR döngüsü tamamlanmış olur. Her döngüde bir miktar  $Cu(OH)_2$  tabakası oluşur ve bu işlem istenilen kalınlıkta film elde edilene kadar tekrarlanabilir. ZnO ve CuO için ilgili reaksiyonlar şu şekildedir [42]:

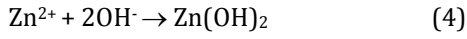
Amonyak ve su reaksiyonu sonucu hidroksit iyonları oluşur.



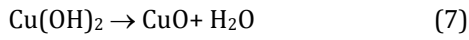
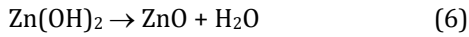
Çinko ve bakır iyonları hidroksit ile reksiyona girer.



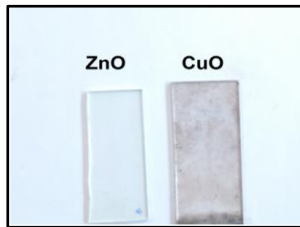
İyonik reaksiyonlar elde edilmiş olur.



Sonuç olarak ZnO ve CuO bileşiği elde edilir.



Bu çalışmada oda sıcaklığında gerçekleştirilen SILAR döngüsü 10 olarak seçilmiştir. Elde edilen filmler kurumaya bırakılmış ve daha sonra hava ortamında hidroksil fazdan kurtulmak ve CuO oluşumunu sağlamak için 400 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle tavlansmıştır. Elde edilen filmlerin resimleri Şekil 1'de gösterilmiştir. ZnO toz beyaz (kireç) renginde, CuO ise kahverengi bir oluşum göstermiştir.



Şekil 1. SILAR tekniği ile elde edilen ZnO ve CuO filmleri

### 2.3. Yapılan Analizler ve Kullanılan Karakterizasyon Teknikleri

Elde edilen filmlerin yapısal özellikleri X-ışını kırınım desenleri yardımı ile incelenmiştir. X-ışını kırınım desenleri Bruker D8 Advance ( $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ )) marka X-ışını cihazı kullanılarak,  $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$  (ZnO filmleri için) ve  $30^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$  (CuO filmleri için) açı aralığında 0,1 derece/saniye tarama hızıyla ile alınmıştır. Filmlerin kristalleşme seviyeleri hakkında bilgi edinilerek tercihli yönelimleri, tane büyüklükleri, yapılanma katsayıları ve kristalleşme seviyesi incelenmiştir.

Filmlerin kalınlıkları ve optik özelliklerini belirlemek için PHE 102 Spektroskopik Elipsometre ve UV-2550 UV-Vis Spektrofotometre cihazları kullanılmıştır. Tüm filmlerin kalınlıkları ( $t$ ),  $\cos(\delta) - \psi$  ( $\Psi$ ) parametreleri, kırılma indisleri ( $n$ ) ve sönüm katsayıları ( $k$ ) 250-2300 nm ölçüm aralıklı PHE 102 Spektroskopik Elipsometre cihazı; geçirgenlik ( $T$ ), absorpsiyon ( $A$ ) ve yansımaya ( $R$ ) spektrumları ise 200-1100 nm ölçüm aralıklı UV-2550 UV-Vis Spektrofotometre cihazı kullanılarak alınmıştır. Ayrıca optik metot ile tüm filmlerin yasak enerji aralıkları ( $E_g$ ) belirlenmiştir.

Elde edilen filmlerin yüzey topografisi, Park System XE 70 model atomik kuvvet mikroskobu (AKM) ile non-contact modda yaklaşık 300 kHz titreşim frekansında ve 0.75 Hz tarama hızında, hava ortamında, oda sıcaklığında alınmıştır. Yay ve tip Si'dan yapılmıştır ve yay sabiti 40 N/m'dir. Ayrıca rms ( $R_q$ ), ortalama ( $R_a$ ) ve pik-vadi ( $R_{pv}$ ) pürüzlülük değerleri XEI version 1.7.1 yazılımı kullanılarak belirlenmiştir.

Tüm filmler için görüntüler  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  alanlı bölgeler taranarak alınmıştır ve

pürüzlülük değerleri de tüm taranan bölge üzerinden belirlenmiştir.

Ayrıca filmlerin elektriksel özdirençleri de Keithley 2601 A System Source meter Lucas Labs dört uç sistemi ile ölçülmüştür. Filmlerin iletim tipi ise sıcak uç metodu ile tespit edilmiştir.

### 3. Bulgular

#### 3.1. Yapısal Analiz

ZnO ve CuO filmlerinin XRD desenlerinde gözlenen piklere ait kırınım açıları ( $2\theta$ ), düzlemler arası uzaklıkları ( $d$ ), miller indisleri ( $hkl$ ), kristal sistemleri, yapılanma katsayıları ( $TC_{(hkl)}$ ), dislokasyon yoğunluğu ( $\delta$ ), makro gerilmeler ( $\langle e \rangle$ ) ve tane boyutu ( $D$ ) değerlerini belirlemek için aşağıdaki formüllerden yararlanılmıştır ve bu hesaplamalar Tablo 1'de verilmiştir.

XRD verilerinden yararlanarak bir kristalin tercihli yönelimini belirlemek için Haris analizi yapılır. Yapılanma katsayısı ifadesi;

$$TC = \frac{I_{(hkl)}/I_0(hkl)}{N^{-1} \sum I_{(hkl)}/I_0(hkl)} \quad (1)$$

ile verilir. Burada,  $I_0(hkl)$ ; ( $hkl$ ) düzleminin standart şiddetini,  $I(hkl)$ ; ( $hkl$ ) düzleminin gözlenen şiddetini ve  $N$  ise kırınım deseni üzerindeki toplam pik sayısını ifade eder [28].

XRD desenlerinden yararlanarak bir kristalin tane büyüklüğü,

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

şeklinde ifade edilen Scherrer eşitliği ile hesaplanmaktadır. Burada,  $D$ ; tane büyüklüğü,  $\lambda$ ; gönderilen X-ışının dalgaboyu,  $\beta$ ; ilgili kristal yönü için radyan olarak yarı pik genişliği,  $\theta$ ; pikin maksimum şiddet değerine karşılık gelen açığı gösterir [29].

Makro gerilmeler ise, örgü parametreleri değişeceğinden XRD deseninde oluşan kaymalar sonucu anlaşılır [30]. Bu kusurlara bağlı olarak elde edilen XRD desenlerinden malzemenin dislokasyon yoğunluğu ( $\delta$ ) ve makro gerilme ( $\langle e \rangle$ ) değerleri hesaplanabilir.

Dislokasyon yoğunluğu; bir malzemenin belli bir kısmında bulunan dislokasyonların sayısının bir ölçüsüdür. Ayrıca kristal yapıların atomsal dizilişlerinde bir çizgi boyunca görülen kusurlar olarak da tanımlanır. Dislokasyon yoğunluğu Williamson ve Smallman tarafından verilen,

$$\delta = \frac{n}{D^2} \quad (3)$$

ifadesi kullanılarak hesaplanabilir [31]. Minimum  $\delta$  değeri için  $n=1$  alınır. Küçük  $\delta$  değerleri malzemenin kristalleşme seviyesinin iyi olduğunu gösterir [32]. XRD desenlerinde gözlenen piklerin pozisyonlarındaki kaymalar ile varlığını gösteren makro gerilme kusuru ise, sıkışmış veya genişlemiş örgü düzlemlerine sahip tanelerin bulunduğunu gösterir [32]. Makrogerilme  $\langle e \rangle$ ;

$$\langle e \rangle = \frac{d-d_0}{d_0} \quad (4)$$

eşitliği kullanılarak hesaplanabilir. Burada  $d$ ; deformasyon halinde düzlemler arası mesafeyi ve  $d_0$  ise deformasyon olmadığı durumdaki düzlemler arasındaki mesafeyi göstermektedir [33].

ZnO ve CuO filmlerinin XRD kırınım desenleri Şekil 2'de verilmiştir. Şekil 2 (a) incelendiğinde; ZnO'ye ait (100), (002), (101), (102), (103) ve (200) olmak üzere altı adet pikin olduğu görülmektedir (ASTM Kart No: 00-036-1451).

Kristalleşme seviyesi belirlenirken XRD kırınım desenlerinde gözlenen tüm

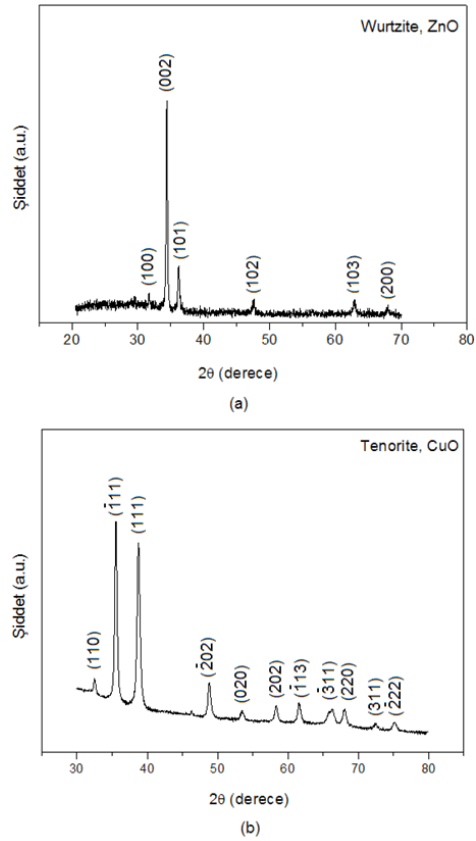
pikler için ayrı ayrı hesaplama yapılmış ve  $34.38^\circ$ 'deki (002) doğrultusunda tercihli bir yönelime sahip olduğu belirlenmiştir. (002) doğrultusundaki pikin yarı pik genişliğinin dar olması ve pik şiddetinin yüksek olması da kristalleşme seviyesinin iyi olduğunu gösterir.

Ayrıca, ZnO filminin hekzagonal wurtzite kristal yapısına sahip olduğu ve (002) doğrultusundaki büyüme için tane büyüklüğü 280 nm olarak tespit edilmiştir. Buna göre, SILAR tekniği ile ZnO filmlerinin iyi kristalleşme seviyesine sahip olacak şekilde üretildiği görülmüştür.

Şekil 2 (b) incelendiğinde; CuO filmlerine ait kırınım deseninde; (110), (-111),(-202), (020), (202), (-113), (-311), (220), (311) ve (-222) olmak üzere on bir adet pik olduğu saptanmıştır (ASTM KART NO: 05-0661). Tablo 1'de yapılan katsayıları da incelendiğinde, CuO filmlerinde tek bir doğrultuda tercihli bir büyümenin olmadığı ve farklı doğrultularda (110), (-111), (111), (-202), (020) baskın büyümlerin olduğu görülmektedir. Benzer sonuçlar literatürdeki diğer çalışmalarda da görülmüştür [34,35].

Bakır oksit filmlerinin CuO tenorite fazında kristalleştiği tespit edilmiştir ve başka herhangi bir bakır oksit fazına rastlanılmamıştır. Tablo 1'deki makro gerilme ve dislokasyon yoğunlukları incelendiğinde, her iki filmde de değerlerin  $10^{-12}$ - $10^{-15}$  (çizgi/m<sup>2</sup>) mertebesinde olduğu görülmektedir. Makro gerilme değerlerinin negatif olması filmlerin kristal yapısında sıkışma, pozitif olması ise gevşeme olduğunu göstermektedir. Literatürde de benzer sonuçlar görülmüştür [36]. Ayrıca CuO filmi için belirlenen doğrultularda hesaplanan tane büyüklüklerinin 218-185 nm arasında değiştiği görülmüştür.

CuO filmlerinin kristalleşmesinde baskın yönelim olduğundan her bir yönelim için farklı tane büyüklüğü değerleri hesaplanmıştır. Bu verilerden yararlanarak ortalama tane büyüklüğü 202 nm olarak belirlenmiştir. XRD sonuçlarına göre, Rajkumar P.V. [37], Rahman M. A. [38], Shishodia P. K. [39], Chand P. [40], Wang F. [41] ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmalarda sonuçlarla kıyaslandığında, ZnO ve CuO filmlerinin kristalleşme seviyeleri daha iyi olduğu görülmüştür.



Şekil 2. (a) ZnO ve (b) CuO filmlerinin XRD kırınım desenleri

**Tablo 1.** ZnO ve CuO filmlerinin XRD desenlerinden elde edilen veriler

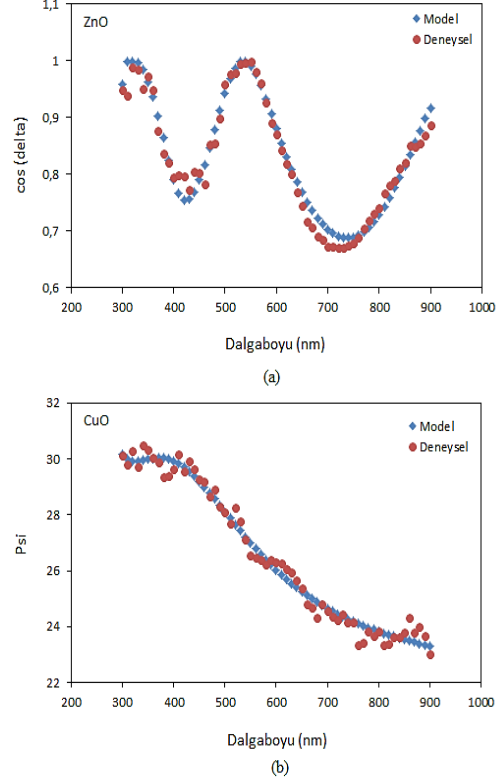
Film	2θ (°)	d (Å)	(hkl)	Kristal Sistemi	TC (hkl)	δ (çizgi/m <sup>2</sup> )	D (nm)	<e>
ZnO	31.99	2.811	(100)	Hekzagonal	0.30	1.20×10 <sup>-14</sup>	287	-8.88×10 <sup>-4</sup>
	34.38	2.544	(002)		3.46	3.57×10 <sup>-12</sup>	280	2.27×10 <sup>-2</sup>
	36.20	2.479	(101)		0.39	1.58×10 <sup>-14</sup>	250	1.41×10 <sup>-3</sup>
	47.48	1.913	(102)		0.70	8.01×10 <sup>-15</sup>	353	1.15×10 <sup>-3</sup>
	62.85	1.477	(103)		0.94	9.89×10 <sup>-14</sup>	317	6.77×10 <sup>-5</sup>
CuO	32.50	2.752	(110)	Tenorite	1.06	4.58×10 <sup>-12</sup>	218	3.63×10 <sup>-4</sup>
	35.55	2.522	( $\bar{1}11$ )		1.51	4.60×10 <sup>-12</sup>	217	-1.98×10 <sup>-4</sup>
	38.74	2.322	(111)		1.42	5.40×10 <sup>-12</sup>	185	-4.30×10 <sup>-4</sup>
	48.83	1.863	( $\bar{2}02$ )		1.14	5.23×10 <sup>-12</sup>	191	1.44×10 <sup>-3</sup>
	53.55	1.709	(020)		1.02	5.10×10 <sup>-12</sup>	196	-2.50×10 <sup>-3</sup>
	58.36	1.579	(202)		0.95	4.83×10 <sup>-12</sup>	207	-6.95×10 <sup>-4</sup>

### 3.2. Optik Analizler

Bu çalışmada, ZnO ve CuO filmlerinin kalınlıklarını belirlemek için spektroskopik elipsometri (SE) tekniği kullanılmıştır. Teorik model olarak Cauchy-Urbach modeli seçilmiştir. ZnO ve CuO filmlerinin soğurma ve geçirgenlik spektrumları göz önüne alınarak her bir film için uygun ve standart dalgaboyu aralığı 300-900 nm olarak belirlenmiştir. Ayrıca bu teknik ile kalınlığın belirlenmesi için film yüzeyine gelen ışığın gelme açısı da önemli bir parametredir. Film yüzeyine gelen ışığın şiddeti yansıyan ve analizöre ulaşan ışığın şiddetini ve fazını etkilediği için, ZnO ve CuO filmlerinin yüzeyine farklı gelme açılarında (50°, 60° ve 70°) polarize ışık gönderilerek

cos( $\Delta$ ) ve psi ( $\psi$ ) spektrumları alınmıştır. Elde edilen spektrumlar incelenerek, ZnO ve CuO filmleri için en uygun gelme açısı sırasıyla 70° ve 60° olarak belirlenmiştir. Belirlenen ölçüm parametreleri ile ZnO için cos( $\Delta$ ) ve CuO için psi ( $\psi$ ) değerleri ölçülmüştür. Deneysel olarak elde edilen cos( $\Delta$ ) ve psi ( $\psi$ ) değerleri ile Cauchy-Urbach modeli kullanılarak teorik olarak belirlenen cos( $\Delta$ ) ve psi ( $\psi$ ) değerleri arasındaki uyumu sağlamak için yaklaştırma işlemi yapılmıştır. Teorik model ve deneysel veriler arasındaki uyumun en iyi olduğu spektrumlardan yararlanılarak ZnO ve CuO filmlerin kalınlıkları belirlenmiştir.

Bu yaklaşım işlemi teorik ve deneysel veriler arasındaki uyumun iyi olması  $\cos(\Delta)$ -psi ( $\psi$ ) spektrumlarına ait MSE (Mean Square Error) değerlerinin küçük olması ile ilişkilidir. Şekil 3'te ZnO ve CuO filmlerine ait deneysel ve teorik  $\cos(\Delta)$  ve psi ( $\psi$ ) spektrumları verilmektedir. Şekil 3'te görüldüğü gibi, deneysel ve teorik veriler arasında çok az sapma vardır bu durumu Tablo 2'deki küçük MSE değerleri desteklemektedir. Bu sapmaların oluşmasındaki en temel etken ZnO ve CuO filmlerinin yüzey özellikleridir. Daha önce de bahsedildiği gibi, SE tekniğinde alınan ölçümler gelen ışığın filmin yüzeyinden yansımaları sonucu elde edilmektedir. Filmlerin yüzeyindeki pürüzlülük, yüzeyin homojenliğinin farklı olması, yüzeyden ve tane sınırlarından yansıma olayları ölçümleri etkileyen en önemli faktörlerdir. Ayrıca taban olarak kullanılan camlardan gelen yansımaların da deneysel sonuçları etkileyebileceğini söyleyebiliriz. Her bir film için SE ölçümleri sonucunda belirlenen kalınlık değerleri ( $t$ ) ile Cauch-Urbach model parametreleri Tablo 2'de verilmektedir. Şekil 4'te filmlerin kırılma indisi ( $n$ ) ve sönüm katsayısının ( $k$ ) dalgaboyuna bağlı olarak değişimi görülmektedir. Görünür bölgede CuO filmlerinin kırılma indisi değerlerinin daha yüksek olduğu ve uzun dalgaboylarında ise her iki filmin de kırılma indisi değerlerinin hemen hemen sabit kaldığı görülmüştür.

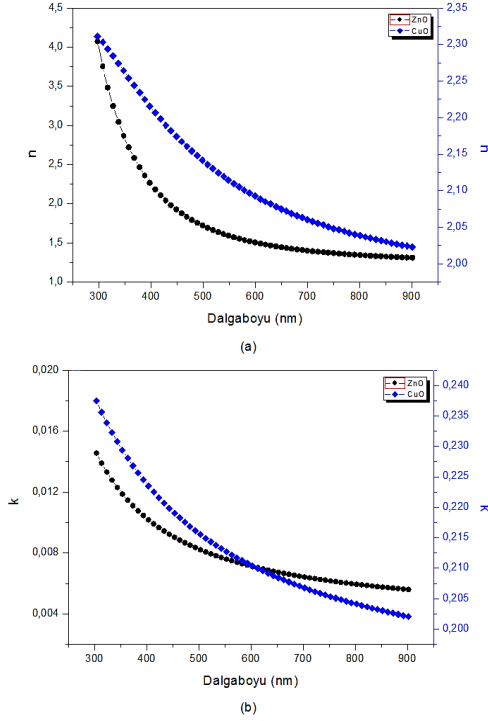


Şekil 3. ZnO ve CuO filmlerinin  $\cos(\Delta)$  ve psi ( $\psi$ ) spektrumları

Tablo 2. ZnO ve CuO filmlerinin kalınlıkları ( $t$ ) ve modelleme parametreleri

Optik Parametreler	Film	
	ZnO	CuO
$t$ (nm)	94	143
$A_n$	2.42	2.23
$B_n \times 10^{-2} (\text{nm})^2$	5.31	5.35
$C_n \times 10^{-2} (\text{nm})^4$	1.86	1.93
$A_k$	1.16	0.234
$B_k (\text{eV})^{-1}$	3.46	5.41
MSE	0.28	0.32



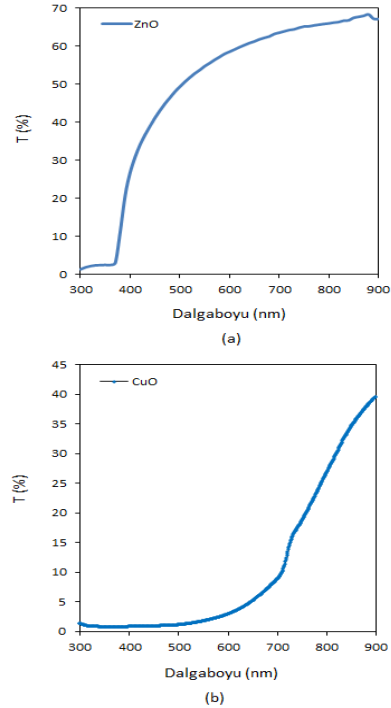


**Şekil 4.** ZnO ve CuO filmlerinin (a) kırılma indisi ( $n$ ) ve (b) sönüm katsayısı ( $k$ ) spektrumları

ZnO ve CuO filmlerinin 300-900 nm dalgaboyu aralığında UV spektrofotometresi kullanılarak elde edilen geçirgenlik spektrumları Şekil 5'te verilmektedir. Spektrumlar incelendiğinde, filmlerin uzun dalgaboylarında saydam malzemeler olarak davranış sergilediği görülmektedir. Filmlerin geçirgenlik değerleri; ZnO filmleri için ~600 nm ve CuO filmleri için ise ~800 nm'den daha kısa dalgaboylarında belirgin bir şekilde azaldığı görülmektedir. Geçirgenlik değerlerinde bu azalışın gözlemlendiği bu bölgeler, filmlerin temel soğurma bölgeleridir.

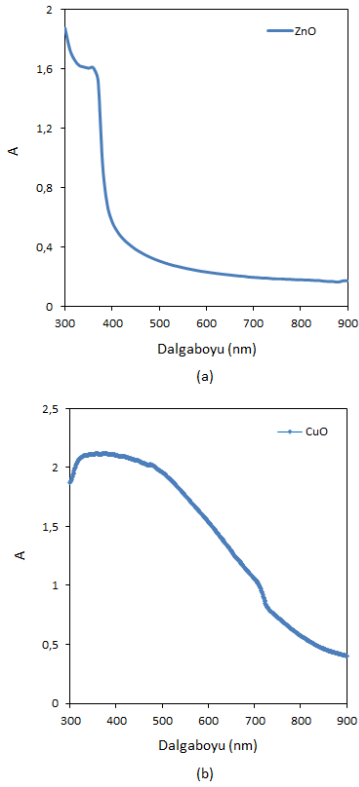
Ayrıca, ZnO filminin geçirgenlik değerlerinin görünür bölgede (400-700

nm) ~ % 60, CuO filminin ise aynı bölgede de ~ % 5 gibi düşük bir geçirgenliğe sahip oldukları belirlenmiştir. Bu geçirgenlik değerleri fotovoltaik güneş pili kullanımında ZnO filmleri için daha yüksek değerlerde olabilir. ZnO filmleri için geçirgenliğin düşük olmasının nedeni yüzey özellikleridir. Yüzey görüntülerinde de görüleceği gibi (Şekil 9); filmin yüzeyinde büyük taneli ve yığılma şeklindeki oluşumların varlığı kendini göstermiştir. Bu yüzey özellikleri, filmin yüzeyinde yansıma veya saçılma yolu ile kayıplara neden olmasından dolayı filmin geçirgenlik değerinin az olmasına neden olabilir. Yüksek soğurma özelliğinden dolayı fotovoltaik güneş pillerinde soğurucu tabaka olarak kullanılan CuO filmleri için ise bu geçirgenlik değeri uygundur.



**Şekil 5.** (a) ZnO ve (b) CuO filmlerinin geçirgenlik spektrumları

ZnO ve CuO filmlerinin soğurma spektrumları Şekil 6' da verilmektedir. Bu spektrumlar incelendiğinde, ZnO filmleri için uzun dalgalılarından kısa dalgalılarına gidildikçe soğurma değerlerinin az bir artış gösterdiği ve daha kısa dalgalılarında ise soğurma değerlerinde belirgin bir artışın olduğu görülmektedir. CuO filmlerinde ise; kısa dalgalılarına gidildikçe soğurmanın yavaş yavaş arttığı görülmüştür.



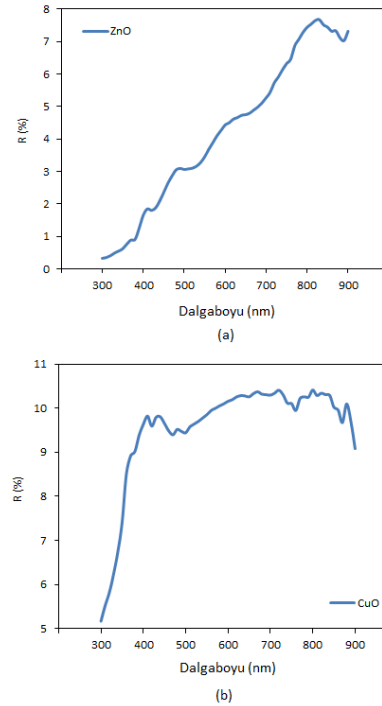
Şekil 6. (a) ZnO ve (b) CuO filmlerinin soğurma spektrumları

ZnO ve CuO filmlerinin yansımaları Şekil 7' de verilmektedir. Yansımaları incelendiğinde; ZnO filmlerinin yansımaları düşük iken CuO filmlerinin yansımaları daha yüksek olduğu saptanmıştır. Ayrıca filmlerin uzun ve kısa dalgalılarındaki

davranışlarının farklı olduğu görülmektedir.

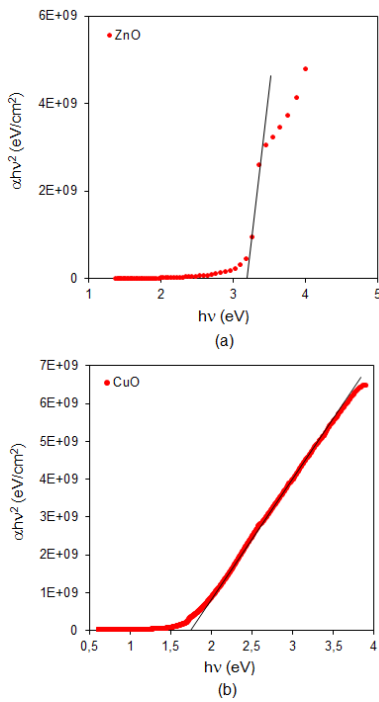
ZnO filmlerinin yansımaları uzun dalgalılarından kısa dalgalılarına giderken azalmıştır.

CuO filmlerinde ise uzun dalga boylarında yansımaları hemen hemen sabit iken ~300-400 nm dalgalı aralığında belirgin bir azalma olduğu görülmüştür. Ayrıca CuO filmlerinin yansımaları ZnO filmlerinin yansımalarına göre daha yüksektir. Bunun sebebi; filmlerin yüzey özelliklerinden kaynaklanabilir. Tane sınırları, yüzey pürüzlülüğü ve morfoloji bir malzemeden yansıyan ışığın şiddetini etkileyen faktörlerdir. Bu sebeple yüksek yansımaları değerlerine sahip olan CuO filmlerinin ZnO filmlerine göre daha homojen bir yüzeye sahip olabileceğini söyleyebiliriz.



Şekil 7. (a) ZnO ve (b) CuO filmlerinin yansımaları spektrumları

ZnO ve CuO filmleri için  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  değişim grafikleri çizilerek, optik metot ile bant aralığı değerleri hesaplanmıştır.  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  değişim grafikleri Şekil 8'de gösterilmiştir. Bu grafiklerin lineer kısımlarının doğrultularının  $h\nu$  eksenini  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  da kestiği noktaların enerji değerlerinden yasak enerji aralıkları belirlenmiştir.



Şekil 8. (a) ZnO ve (b) CuO filmlerinin  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  değişim grafikleri

ZnO ve CuO filmlerinin direkt geçişe sahip oldukları ve yasak enerji aralığı değerlerinin sırasıyla 3.22 eV ve 1.72 eV olduğu belirlenmiştir ve bu değerler literatür ile uyumludur [37]. ZnO ve CuO filmleri için hesaplanan yasak enerji aralığı değerleri fotovoltaik güneş pili uygulamaları için uygundur.

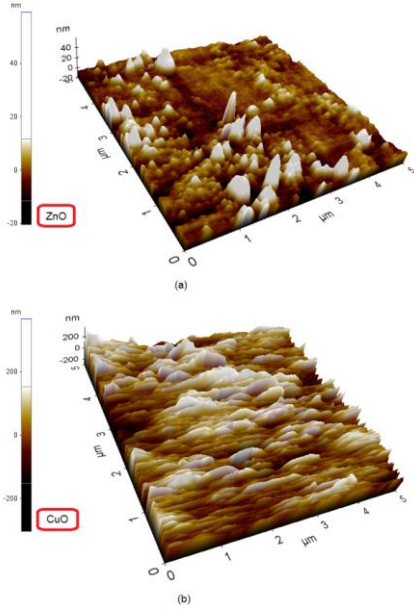
### 3.3. Yüzeysel ve Elektriksel Analizler

ZnO ve CuO filmlerinin AKM kullanılarak elde edilen yüzey görüntüleri Şekil 9'da verilmektedir. ZnO'nun AKM görüntüsünden, yüzeyde birbirinden ayırt edilebilir taneli bir yapılanmanın tam olarak gerçekleşmediği, yüzeyde rastgele dağılmış farklı genişlik ve yüksekliklere sahip tepe tipi oluşumların dikkat çektiği, tane boşluklarının (siyah bölgeler) bulunduğu ve tanelerin üst üste binmesi sonucu oluşan yüksek kümelerin (beyaz bölgeler) oluştuğu belirlenmiştir. Bu beyaz bölgelerin yığılma şeklindeki yüksek büyüme mekanizmasından (kümelenme) veya deney esnasında çöktürülen kirliliklerden kaynaklandığını düşünmekteyiz. ZnO filminin oluşum mekanizmasının karışık büyüme (mixed growth) şeklinde gerçekleştiği söylenebilir.

CuO filmlerinin görüntüleri incelendiğinde ise, filmin oluşumunda yüzeye dağılımlarının nispeten homojen olduğu belirlenmiştir. Ayrıca yüzeyde oluşan tane boşluklarının dağılımı ZnO filmlerinkine göre değişim göstermiştir. CuO filmde yüzey morfolojisi taneli yapıdan farklı olarak kanal şeklindeki oluşumlarla dikkati çekmektedir. Ayrıca bu kanal tipi oluşumlarda filmin yüzeyinde renk tonu farkı oluşturarak kendini göstermektedir.

Bu görüntülerde CuO filmleri daha homojen bir yüzey morfolojisine sahip olduğunu söyleyebiliriz. ZnO ve CuO filmlerin  $R_q$  (rms pürüzlülük),  $R_a$  (ortalama pürüzlülük) ve  $R_{pv}$  (pik-vadi pürüzlülük) pürüzlülük Tablo 3'te verilmektedir. Tablo 3 incelendiğinde, ZnO filminin yüzey pürüzlülük değerinin CuO filminkine göre daha düşük olduğu dikkat çekmektedir. Bu durumun filmlerin oluşum sırasında, film yüzeylerinde tane boşluklarının

daha az olması, tanelerin yüzeye yükselti olarak dağılması ve sıkı paketlenmiş tanelerin oluşması pürüzlülük değerlerinin değişmesine sebep olabilir.



**Şekil 9.** (a) ZnO ve (b) CuO filmlerinin AFM görüntüleri

Üretilen ZnO ve CuO filmlerinin elektriksel özdirenç değerlerinin ve iletim tipinin belirlenmesi için dört-uç ve sıcak-uç metodu kullanılmıştır. ZnO ve CuO filmlerin elektriksel özdirenç değerleri sırasıyla  $8.37 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$  ve  $1.36 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$  olarak belirlenmiştir. Ayrıca filmlere sıcak uç tekniği uygulayarak ZnO filmlerinin n-tipi ve CuO filmlerinin ise p-tipi iletim özelliği gösterdiği tespit edilmiştir. Belirlenen elektriksel özdirenç değerleri ve iletim tipleri fotovoltaik güneş pili kullanımı için uygundur.

**Tablo 3.** ZnO ve CuO filmlerinin pürüzlülük değerleri

Film	$R_a$ (nm)	$R_q$ (nm)	$R_{pv}$ (nm)
ZnO	38	59	79
CuO	60	77	670

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada; ZnO ve CuO filmleri, basit ve ekonomik bir teknik olması ile dikkat çeken SILAR tekniği kullanılarak üretilmiştir. Fotovoltaik güneş pillerinde ve çeşitli opto-elektronik aygıtlarda uygulama potansiyeli yüksek olan bu filmlerin yapısal, optiksel, elipsometrik, yüzeyel ve elektriksel özellikleri uygun analiz teknikleri kullanılarak analiz edilmiş ve belirtilen özellikler incelenmiştir.

ZnO ve CuO filmlerinin yapısal özelliklerini XRD desenleri kullanılarak incelenmiştir. XRD desenlerinin incelenmesi sonucunda, her iki filmde polikristal yapıda oluştukları belirlenmiştir.

ZnO ve CuO filmlerinin sırası ile hegzagonal wurtzite ve tenorite kristal sistemine sahip oldukları görülmüştür. Ayrıca her iki filmde de kristalleşme seviyesinin iyi olduğu saptanmıştır. Yapılanma katsayısı ( $TC$ ) değerleri hesaplanarak; ZnO filmlerinin (002) tercihli yönelime sahip olduğu, CuO filmlerinin ise farklı doğrultularda baskın yönelime sahip olarak kristalleştiği belirlenmiştir.

Ayrıca, ZnO ve CuO filmlerinin geçirgenlik, soğurma ve yansıma spektrumları incelenmiştir. Geçirgenlik değerlerinin literatüre göre daha düşük olduğu görülmüştür. Optik metod

kullanılarak filmlerin bant aralıkları 3,22 eV (ZnO için) ve 1,72 eV (CuO için) olarak hesaplanmıştır. ZnO ve CuO filmlerin kalınlıkları spektroskopik elipsometri tekniği ve Cauchy-Urbach dispersiyon modeli kullanılarak sırası ile 94 ve 143 nm olarak belirlenmiştir. Tüm filmlerin AKM görüntülerinin incelenmesi sonucunda, filmlerin tam olarak homojen bir yüzeye sahip olmadıkları ve diğer üretim teknikleri ile üretilen filmlere göre yüzey pürüzlülüklerinin yüksek olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, ZnO ve CuO filmlerinin elektriksel özdirenç değerleri  $8.37 \times 10^{-4}$   $\Omega\text{cm}$  ve  $1.36 \times 10^{-2}$   $\Omega\text{cm}$  ölçülmüştür. Filmlerin iletim mekanizmaları ZnO filmleri için n-tipi, CuO filmleri için ise p-tipi olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak ZnO ve CuO yarıiletken filmlerinin SILAR tekniği kullanılarak da üretilebileceği ve farklı çalışmalar yapılarak deneysel parametrelerin optimizasyonu ile film kalitesinin daha da arttırılabileceği sonucuna varılmıştır.

**NOT:** Bu çalışma, Çankırı Karatekin Üniversitesi Proje Yönetim Birimi tarafından desteklenmiştir (Proje No: FF12035B17).

#### Kaynakça

- [1] Terasako T., Murakami T., Hyodou A., Shirakata S. 2015. Structural and electrical properties of CuO films and n-ZnO/p-CuO heterojunctions prepared by chemical bath deposition based technique, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Cilt. 132, s. 74-79. DOI: 10.1016/j.solmat.2014.08.023
- [2] Fahrenbruch A.L. 1997. II-VI Compounds in solar energy conversion, *Journal of Crystal Growth*, Cilt. 39, s. 73-91. DOI:10.1016/0022-0248(77)90156-7
- [3] Singh I., Kaur G., Bedi R.K. 2011. CTAB assisted growth and characterization of nanocrystalline CuO films by ultrasonic spray pyrolysis technique, *Applied Surface Science*, Cilt., 257, No. 22, s. 9546-9554. DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.06.061
- [4] Hu X., Gao F., Xiang Y., Wu H., Zheng X., Jiang J., Li J., Yang H., Liu S. 2016. Influence of oxygen pressure on the structural and electrical properties of CuO thin films prepared by pulsed laser deposition, *Materials Letters*, Cilt. 176, s. 282-284. DOI:10.1016/j.matlet.2016.04.055
- [5] Saadaldin N., Alsloum M.N., Hussain N. 2015. Preparing of Copper oxides Thin Films by Chemical Bath Deposition (CBD) for Using in Environmental Application, *Energy Procedia*, Cilt. 74, s. 1459-146. DOI: 10.1016/j.egypro.2015.07.794
- [6] Mbulanga C. M., Urgessa Z. N., Tankio Djiokap S.R., Botha J.R., Duvenhage M. M., Swart H. C. 2016. Surface characterization of ZnO nanorods grown by chemical bath deposition, *Physica B: Condensed Matter*, Cilt. 480, s. 42-47. DOI: 10.1016/j.physb.2015.07.016
- [7] Bedia A., Bedia F.Z., Aillerie M., Maloufi N., Benyoucef B. 2015. Morphological and optical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis on glass substrates at various temperatures for integration in solar cell, *Energy Procedia*, Cilt. 74, s. 529-538. DOI: 0.1016/j.egypro.2015.07.740
- [8] Cachoncinlle C., Hebert C., Perrière J., Nistor M., Petit A., Millon E. 2015. Random lasing of ZnO thin films grown by pulsed-lase deposition,

- Applied Surface Science*, Cilt. 336, s. 103-107. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.09.186
- [9] Jayaraman V. K., Kuwabara Y. M., Álvarez A. M., Amador María de la luz O. 2016. Importance of substrate rotation speed on the growth of homogeneous ZnO thin films by reactive sputtering, *Materials Letters*, Cilt. 169, s. 1-4. DOI: 10.1016/j.matlet.2016.01.088
- [10] Maleki-Ghaleh H., Shahzadeh M., Hoseinizadeh S. A., Arabi A., Aghaie E., Siadati M. H. 2016. Evaluation of the photo-electro-catalytic behavior of nano-structured ZnO films fabricated by electrodeposition process, *Materials Letters*, Cilt. 169, s. 140-143. DOI: 10.1016/j.matlet.2016.01.090
- [11] Armelao L., Barreca D., Bertapelle M., Bottaro G., Sada C., Tondello E. 2003. A sol-gel approach to nanophasic copper oxide thin films, *Thin Solid Films*, Cilt. 442, No. 1-2, s. 48-52. DOI: 10.1016/S0040-6090(03)00940-4
- [12] Gould R.D., Rahman M.S. 1981. Power-law currents in some ZnO-Sn composite materials, *Applied Physics*, Cilt. 14, s. 79-89. DOI: 10.1088/0022-3727/14/1/011
- [13] Chen A., Long H., Li X., Li Y., Yang G., Lu P. 2009. Controlled growth and characteristics of single-phase Cu<sub>2</sub>O and CuO films by pulsed laser deposition, *Vacuum*, Cilt. 83, s. 927-930. DOI: 10.1016/j.vacuum.2008.10.003
- [14] Kumar A. K., Murugesan S., Suresh S., Raj S. P. 2013. Nanostructured CuO thin films prepared through sputtering for solar selective absorbers, *Journal of Solar Energy*, Article ID 147270, s.1-6. DOI: 10.1155/2013/147270
- [15] Maruyama T. 1998. Copper Oxide Thin Films Prepared from Copper Dipivaloylmethanate and Oxygen by Chemical Vapor Deposition, *Japanese Journal of Applied Physics* Cilt. 37 (7), s. 4099-4102. DOI: 10.1143/JJAP.37.4099
- [16] Ray S. C. 2001. Preparation of copper oxide thin film by the solgel-like dip technique and study of their structural and optical properties, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Cilt. 68, s. 307-312. DOI: 10.1016/S0927-0248(00)00364-0
- [17] Al-Kuhaili M. F. 2008. Characterization of copper oxide thin films deposited by the thermal evaporation of cuprous oxide (Cu<sub>2</sub>O), *Vacuum*, Cilt. 82, s. 623-629. DOI: 10.1016/j.vacuum.2007.10.004
- [18] Muiva C. M., Maabong K., Moditswe C. 2016. CuO nanostructured thin films synthesised by chemical bath deposition on seed layers deposited by successive ionic layer adsorption and reaction and chemical spray pyrolysis techniques, *Thin Solid Films*, Cilt. 616, s. 48-54. DOI: 10.1016/j.tsf.2016.07.061
- [19] Thankalekshmi R. R., Rastogi A. C. 2014. Synthesis and properties of Zn(Cu-Mn)O dilute magnetic semiconductor thin films by chemical spray pyrolysis technique, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Cilt 107, s. 183-190. DOI: 10.1016/j.jaap.2014.02.020
- [20] Singh I., Kaur G., Bed R. K. 2011. CTAB assisted growth and characterization of nanocrystalline CuO films by ultrasonic spray pyrolysis technique, *Applied*

- Surface Science, Cilt. 257 (22), s. 9546-9554. DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.06.061
- [21] Morales J., Sanchez L., Martin F., Romos-Barrado J.R., Sanchez M. 2004. Nanostructured CuO Thin Film Electrodes Prepared By Spray Pyrolysis: A Simple Method For Enhancing The Electrochemical Performance of CuO in Lithium Cells, *Electrochimica Acta*, Cilt. 49, s. 4589. DOI:10.1016/j.electacta.2004.05.012
- [22] Derin H., Kantarli K., 2002. Optical characterization of thin thermal oxide films on copper by ellipsometry, *Applied Physics A*, Cilt. 75, s. 391-395. DOI: 10.1007/s003390100989
- [23] Papadimitropoulos G., Vourdas N., Vamvakas V. E., Davazoglou D. 2005. Deposition and characterization of copper oxide thin films, *Journal of Physics: Conference Series*, Cilt. 10, s. 182-185. DOI: 10.1088/1742-6596/10/1/045
- [24] Sasagawa M., Nosaka Y. 2002. Electrochemical evaluation of the roles of chelating reagents in Cd ion adsorption on CdS surface for the successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) deposition, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Cilt. 536, s. 141-144. DOI: 10.1016/S0022-0728(02)01213-5
- [25] Patil U. M., Gurav K. V., Joo Oh-Shim, Lokhande C. D. 2009. Synthesis of photosensitive nanograined TiO<sub>2</sub> thin films by SILAR method, *Journal of Alloys and Compounds*, Cilt. 478, No. 1, s. 711-715. DOI:10.1016/j.jallcom.2008.11.160
- [26] Gokul B., Matheswaran P., Sathyamoorthy R. 2013. Influence of annealing on physical properties of CdO thin films prepared by SILAR method, *Journal of Materials Science & Technology*, Cilt. 29, No. 1, s. 17-21. DOI: 10.1016/j.jmst.2012.11.015
- [27] Tatar D. Spray pyrolysis yöntemi ile farklı altlık sıcaklığında elde edilen Sn<sub>2</sub>O ve SnO<sub>2</sub>:F ince filmlerin bazı fiziksel özelliklerine, altlık sıcaklığının etkisinin araştırılması, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2015.
- [28] Connolly R. 2003. Introduction to x-ray powder diffraction, Springer.
- [29] Cullity B. D. 2001. Stock S.R. Elements of X-ray diffraction (3rd ed.), Prentice Hall.
- [30] Joseph B., Gopchandran K.G., Thomas P.V., Koshy P., Vaidyan, V. K. 1999. A study on the chemical spray deposition of zinc oxide thin films and their structural and electrical properties, *Materials Chemistry and Physics*, Cilt. 58, s. 71-77. DOI: 10.1016/S0254-0584(98)00257-0
- [31] Williamson G. K., Smallman R. E. 1956. III. Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray debye-scherrer spectrum, *Phil Mag.*, Cilt. 1, No.1, s. 134-34. DOI:10.1080/14786435608238074
- [32] Zhao Z., Morel D. L., Ferekides C. S. 2002. Electrical and optical properties of thin-doped CdO films deposited by atmospheric metalorganic chemical vapour deposition, *Thin Solid Films*, Cilt. 413, s. 203-211. DOI: DOI: 10.1016/S0040-6090(02)00344-9

- [33] Vigil O., Vaillant L., Cruz F., Santana G., Morales-Acevedo A., Contreras-Puente G. 2000. Spray pyrolysis deposition of cadmium-zinc oxide thin films, *Thin Solid Films*, Cilt. 361-362, s. 53-55. DOI: 10.1016/S0040-6090(99)01061-5
- [34] Bayansal F., Şahin B., Yüksel M., Çetinkara H.A. 2013. SILAR-based growth of nanostructured CuO thin films from alkaline baths containing saccharin as assistive, *Material Letters*, Cilt. 98, s. 197-200. DOI: 10.1016/j.matlet.2013.02.030
- [35] Akaltun Y. 2015. Effect of thickness on the structural and optical properties of CuO thin films grown by successive ionic layer adsorption and reaction, *Thin Solid Films*, Cilt. 594, s. 30-34. DOI: 10.1016/j.tsf.2015.10.003
- [36] Jayakrishnan R., Kurian A. S., Vrun G. N., Joseph M. R. 2016. Effect of vacuum annealing on the photoconductivity of CuO thin films grown using sequential ionic layer adsorption reaction, *Material Chemistry and Physics*, Cilt. 180, s. 149-155. DOI:10.1016/j.matchemphys.2016.05.055
- [37] Rajkumar P.V., Ravichandran K., Baneto M., Ravidhas C., Sakthivel B., Dineshbabu N. 2015. Enhancement of optical and electrical properties of SILAR deposited ZnO thin films through fluorine doping and vacuum annealing for photovoltaic applications, *Materials Science in Semiconductor Processing*, Cilt. 35, s. 189-196. DOI: 10.1016/j.mssp.2015.03.010
- [38] Rahman M. A., Phillips M. R., Thatton C. 2017. Efficient multi-coloured Li-doped ZnO thin films fabricated by spray pyrolysis, *Journal of Alloys and Compounds*, Cilt. 691, s. 339-342. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.08.242
- [39] Dhruvashi, Shishodia P. K. 2016. Effect of cobalt doping on ZnO thin films deposited by sol-gel method, *Thin Solid Films*, Cilt. 612, s. 55-60. DOI: 10.1016/j.tsf.2016.05.028
- [40] Chand P., Gaur A., Kumar Ash., Gaur U. K. 2014. Structural and optical study of Li doped CuO thin films on Si (1 0 0) substrate deposited by pulsed laser deposition, *Applied Surface Science*, Cilt. 307, s. 280-286. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.04.027
- [41] Wang F., Wang Y., Chen L., Wei B., Hao S. 2016. Effects of surface oxygen on carbon films synthesized by plasma enhanced chemical vapor deposition, *Material Letters*, Cilt. 182, s. 52-54. DOI: 10.1016/j.matlet.2016.06.082
- [42] Baviskar K. P., Nikam P. R., Gargote S. S., Ennaoui A., Sankpal B. R. 2013. Controlled synthesis of ZnO nanostructures with assorted morphologies via simple solution chemistry, *Journal of Alloys and Compounds*, Cilt. 551, s. 233-242. DOI:10.1016/j.jallcom.2012.10.052